Untersuchungen in der Reihe des Cumarins und des Benzimidazols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

HANS LINDEMANN

aus Hamburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MARBURG

Buch- und Steindruckerei Köster & Schell

1913.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
angenommen am 30. Mai 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen Eltern.

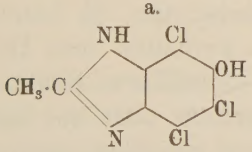
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0101

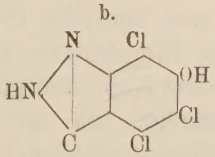
Allgemeiner Teil.

Bei seinen Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols[1]), des Indazols[2]), des Azimidobenzols[3]) und des Pseudoazimidobenzols[4]) ist Zincke häufig Verbindungen begegnet, die mit entsprechenden Naphtalinabkömmlingen eine überraschende Aehnlichkeit zeigen. So lassen sich zum Beispiel die Trichloroxyderivate dieser Verbindungen, (a, b, c und d) durch konzentrierte Salpetersäure glatt zu Dichlor-o-chinonen (a_1, b_1, c_1 und d_1) oxydieren, ganz wie es das Trichlor-β-naphtol tut. Diese Chinone und viele ihrer Abkömmlinge gleichen denen des Naphtalins oft zum Verwechseln.

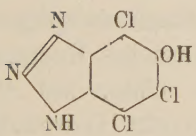
a.



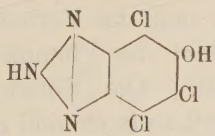
b.



c.

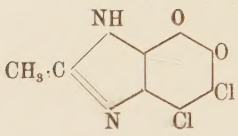


d.

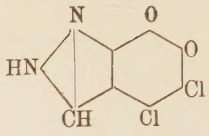


1) Diekmann, Inaugural-Dissertation, Marburg 1898.
2) Weldert, Inaugural-Dissertation, Marburg 1901.
3) Zincke, Ann. d. Chemie 311, 278 (1900).
4) Zincke, Ann. d. Chemie 370, 299 (1909).

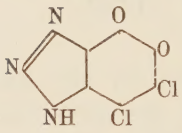
a.



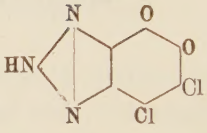
b.



c.



d.



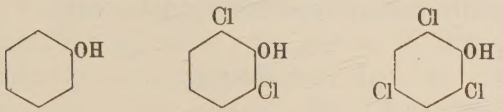
In der Einleitung zu seinen Untersuchungen „über bicyklische Verbindungen und ihr Vergleich mit dem Naphtalin“ [1]) weist Fries darauf hin, daß es sich bei all diesen Aehnlichkeiten um rein äußere Kriterien handeln könne; denn auch die mehrfach gechlorten Phenole der Benzolreihe geben bei der Oxydation des öfteren Chinone [2]), auch o-Chinone, deren Verhalten von dem der halogenierten Naphtochinone und der oben erwähnten o-Chinone anderer Ringsysteme (a, b, c, d) nicht wesentlich abweicht [2]). Will man aber die Frage beantworten, ob heterocyklische Ringsysteme in ihrem Verhalten dem Benzol oder dem Naphtalin gleichen, so muß man Reaktionen heranziehen, die für das Naphtalin oder das Benzol typisch sind, aber nicht beiden gemeinsam zukommen. Ein solcher charakteristischer Unterschied findet sich, wenn man das Verhalten des β-Naphtols gegen Chlor mit dem des Phenols gegen dasselbe Reagenz vergleicht. Die Einwirkung von Chlor auf Phenole verläuft stets so, daß zunächst die zur Hydroxylgruppe o- und p-ständigen Wasserstoffatome durch Chlor

1) Fries, Ann. d. Chemie 389, 305 (1912).

2) Ann. d. Chemie 149, 153 (1869); 363, 287 (1908); Ber. d. d. chem Ges. 5, 460 (1872); 32, 3043 (1899).

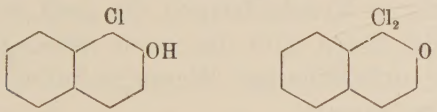
substituiert werden, und dann erst findet die Bildung von Ketochloriden statt. So gibt das Phenol (e) bei der Chlorierung über das 2,6-Dichlorphenol (f) das 2,4,6-Trichlorphenol (g) und schließlich ein Ketochlorid.

e. f. g.



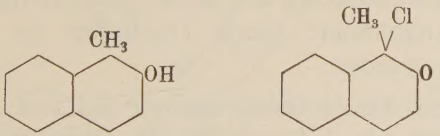
Ganz anders verhält sich das β-Naphtol bei der Chlorierung. Zwar liefert es auch zunächst eine Monochlorverbindung (i); aber bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Chlor entsteht kein Dichlornaphtol, trotzdem noch eine o-Stellung zum Hydroxyl unbesetzt ist, sondern es bildet sich unmittelbar ein Ketochlorid[1]) (k).

i. k.



Ist die α-Stellung im β-Naphtol bereits durch Methyl ersetzt, so entsteht bei der Einwirkung von Clor direkt ein Ketochlorid. α-Methylnaphtol (l) zum Beispiel bildet beim Chlorieren sofort α-Methyl-α'-chlor-β-ketonaphtalin (m).

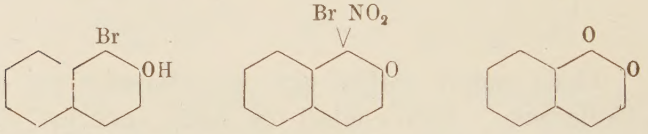
l. m.



1) Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3379 (1888).

Sehr charakteristisch und ganz anders wie bei den entsprechenden Phenolderivaten ist auch das Verhalten der β-Oxynaphtaline mit besetzter α-Stellung gegen Salpetersäure. Sie liefern, auch wenn die 3-Stellung noch unbesetzt ist, ketochloridähnliche Nitroketone[1]). So wird aus dem α-Brom-β-Naphtol (n) das α-Brom-α′-nitro-β-ketonaphtalin (o).

n. o. p



Beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln geht dieses Nitroketon unter Abgabe von Brom und Stickoxydgasen in Naphtochinon[2]) (p) über.

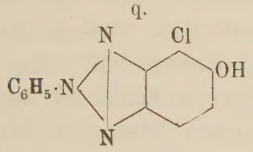
Phenole, die wie das α-Brom-β-naphtol oder das α-Methyl-β-naphtol die Para- und eine Ortho-Stellung besetzt haben, so das 4,6-Dibromphenol oder das asymmetrische Xylenol zeigen ein ganz anderes Verhalten. Bei ihnen wird das noch freie, zur Hydroxylgruppe orthoständige Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt.

Eine besondere Stellung nehmen in der Naphtalinreihe auch das 2,3-Dioxynaphtalin und seine Abkömmlinge in Bezug auf ihr Verhalten bei der Oxydation ein. Obwohl 2,3-Chinone der Naphtalinreihe bestehen[3]), können sie durch direkte Oxydation der 2,3-Dioxynaphtalinderivate nicht erhalten werden[4]), während sowohl Brenzkatechin und seine Abkömmlinge als auch 1,2-Dioxynaphtaline durch Oxydation in o-Chinone überführt werden.

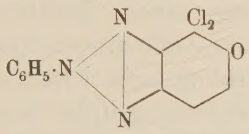
1) Fries, Ann. d. Chemie 389.
2) Fries, Ann. d. Chemie 389, 316 (1912).
3) Fries und Empson, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3375 (1909).
4) Zincke und Fries, Ann. d. Chemie 334, 343 (1904).

Fries und seine Schüler haben nun die dem β-Naphtol äußerlich vergleichbaren Oxyderivate einer Reihe von heterocyklischen Verbindungen besonders im Hinblick auf die soeben geschilderten Reaktionen untersucht und haben dabei gefunden, daß bei den Derivaten des Azimidobenzols[1]) und Pseudoazimidobenzols[2]) eine völlige Uebereinstimmung mit denen des Naphtalins herrscht. So gibt z. B. das 1-Chlor-2-oxy-phenylpseudoazimidobenzol (q) bei der Einwirkung von Chlor direkt das 1,1'-Dichlor-2-keto-phenylpseudoazimidodihydrobenzol[3]) (r) und das entsprechende Bromderivat (s) bei der Behandlung mit Salpetersäure das 1-Nitro-1-brom-2-keto-phenyl-pseudoazimido-dihydrobenzol (t), das sich leicht in das Phenylpseudoazimido-1.2-benzochinon (u) überführen läßt.

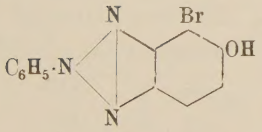
q.



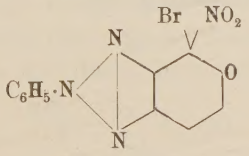
r.



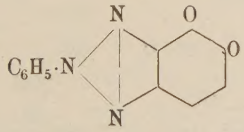
s.



t.



u.



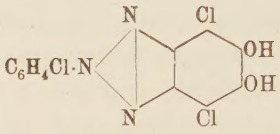
1) Roth, Inaugural-Dissertation, Marburg 1912. Ann. der Chemie 389, 358 und 389, 379 (1912).

2) Fries und Roth, Ann. d. Chemie 389, 318 (1912).

3) Fries und Roth, a. a. O., Seite 341 (1912).

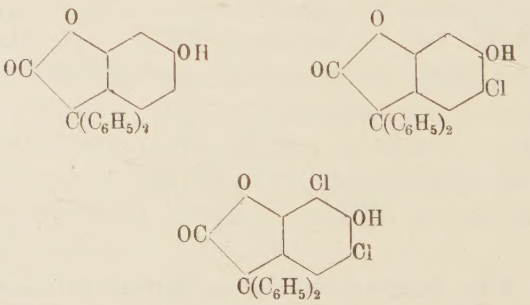
Ferner kann das Trichlor-2,3-dioxyphenylpseudoazimidobenzol (v) durch Oxydationsmittel nicht in ein 2,3-Chinon übergeführt werden. Während also

v.



Azimidobenzol und Pseudoazimidobenzol ganz und gar dem Naphtalin an die Seite zu stellen sind, nimmt das Indazol[1]) eine Art Mittelstellung zwischen den Naphtalin- und Benzolverbindungen ein. Das Benzofuran dagegen weist keine Analogie mit dem Naphtalin mehr auf und ähnelt in den angeführten Reaktionen vollständig dem Benzol, wie die Untersuchung eines Benzofuranderivates, des 6-Oxy-3-diphenyl-2-cumaranon[2]) (w), ergeben hat. Bei der Einwirkung von Chlor werden zunächst die beiden der Hydroxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt, und erst dann tritt Ketochloridbildung ein:

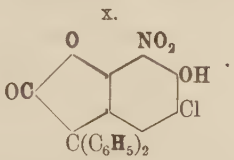
w.



1) Roth, Inaugural-Dissertation, Marburg 1912.
2) Fries und Kohlhaas, Ann. d. Chemie 389, 384 (1912).

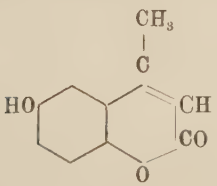
Entsprechend führt die Behandlung der Monohalogenverbindung mit Salpetersäure nicht zu Nitroketonen sondern normalerweise zu Nitrophenol (x).

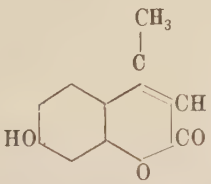
x.



Wichtig ist auch die Tatsache, daß bei Substitutionen der erste Substituent nicht die dem zweiten Kern benachbarte Orthostellung zum Hydroxyl einnimmt, was ja beim β-Naphtol und den ihm ähnlichen bicyklischen Verbindungen so besonders auffällig ist, sondern vorzugsweise die andere. Es gleicht hierin dem Resorcin, von dem es sich herleitet, und bei dessen Chlorierung, Bromierung und Nitrierung das zwischen den beiden OH-Gruppen stehende Kohlenstoffatom zunächst unbesetzt bleibt.

Im Anschluß an diese Untersuchungen habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. K. Fries die vergleichenden Versuche auf das Cumarin und das Benzimidazol ausgedehnt. Als Ausgangsmaterial bei den Versuchen in der Cumarinreihe, die ich zunächst schildere, dienten das 6-Oxy- und das 7-Oxy-cumarin.



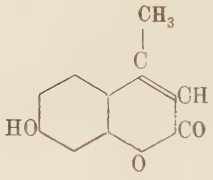


Das 6-Oxycumarin hat, rein äußerlich betrachtet, die größere Aehnlichkeit mit dem β-Naphtol; es war also a priori zu erwarten, daß es ihm auch im chemischen Verhalten näher steht. Ich erwähne vor-

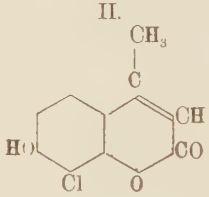
weg, daß das nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen nicht der Fall ist. Sowohl das 6-Oxycumarin als auch das 7-Oxycumarin zeigen bei weitaus den meisten der oben erwähnten Vergleichsreaktionen keine Aehnlichkeit mehr mit dem β-Naphtol. Nur in Bezug auf die Stellung, die bei der Substitution der erste Substituent einnimmt, besteht noch Uebereinstimmung. Ich gebe im folgenden eine Beschreibung der erhaltenen Resultate und beginne mit dem 7-Oxy-4-methyl-cumarin I (β-Methylumbelliferon)[1]).

Das β-Methylumbelliferon (I) liefert bei der Einwirkung der berechneten Menge Chlor zunächst das 4-Methyl-7-oxy-8-chlorcumarin (II). Mit Brom entsteht die entsprechende Bromverbindung (III).

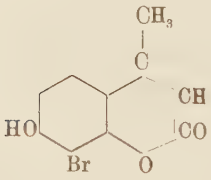
I.



II.



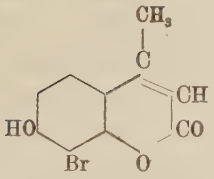
III.



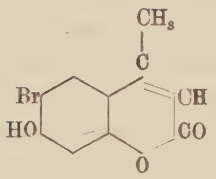
Daß in den Monohalogenverbindungen das Halogen die dem Pyronring benachbarte Orthostellung zur Hydroxylgruppe einnimmt, habe ich für die Bromverbindung bewiesen. Neben der Formel IIIa käme für sie noch Formel IIIb in Betracht.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2122.

III a.

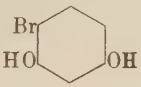


III b.



Eine Verbindung dieser letzten Konstitution habe ich nun synthetisch dargestellt aus dem 4-Bromresorcin (IV) und Acetessigester. Sie ist mit der

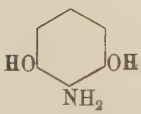
IV.



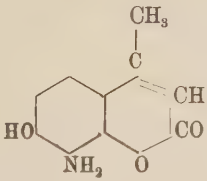
bei der Bromierung des β-Methylumbelliferons (I) erhaltenen Monobromverbindung nicht identisch; jener muß deshalb die Formel III a zukommen.

Auch die erste NO_2-Gruppe tritt beim Nitrieren des 7-Oxy-4-methyl-cumarins in die 8-Stellung. Denn ich erhielt synthetisch aus dem 2-Amidoresorcin (V) und Acetessigester dasselbe Amidooxycumarin (VI), das schon von von Pechmann und Obermiller dargestellt worden ist[1]) durch Reduktion der beim Nitrieren des β-Methylumbelliferons erhaltenen Nitroverbindung.

V.



VI.

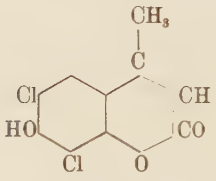


In dieser Bevorzugung der dem zweiten Ring benachbarten Orthostellung zur Hydroxylgruppe bei

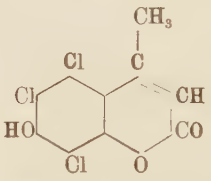
1) v. Pechmann und Obermiller, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 668.

der Substitution kann man, namentlich im Hinblick auf das oben geschilderte ganz andere Verhalten des Benzofuranderivates, eine Annäherung an den Charakter des β-Naphtols erkennen. Es ist aber dies die einzige Uebereinstimmung des Oxycumarin mit dem β-Naphtol, die im Verlaufe der Untersuchungen beobachtet wurde. So führt z. B. die weitere Einwirkung von Chlor nicht, wie beim β-Naphtol, unmittelbar zur Ketochloridbildung, sondern es tritt zunächst weiterhin Substitution ein unter Bildung von Di- und Trichlor-β-methylumbelliferon (Formeln VII und VIII).

VII.

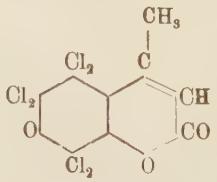


VIII.



Erst bei der weiteren Chlorierung erfolgt die Bildung eines Hexachlorketochlorides, dem ich die Formel IX zuschreibe, da es im Gegensatz zu dem weiter unten erwähnten Ketochlorid aus der 6-Oxyverbindung (XXII) mit Natriumacetat nicht Chlorwasserstoff abspaltet. Da es bei der Reduktion das Trichloroxymethylcumarin liefert, ist damit auch die Formel VIII für diesen Körper festgelegt.

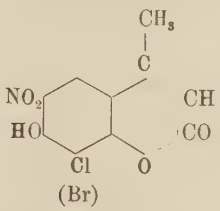
IX.



Auch das Verhalten des Monochlor- und des Monobrom-β-methylumbelliferons gegen Salpetersäure

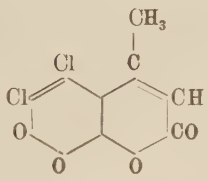
läßt leicht erkennen, daß zwischen β-Naphtol und Umbelliferon ein tiefgehender Unterschied besteht, und daß man dieses den Phenolen des Benzols an die Seite stellen muß. Es entsteht keine Spur eines Nitroketons oder Chinons, sondern ausschließlich Nitrochlor- bezw. Nitrobrom-β-methylumbelliferon X.

X.



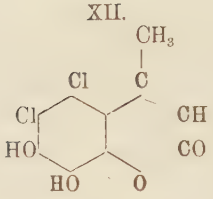
Daß das Trichlor-β-methylumbelliferon von Salpetersäure zu einem o-Chinon (XI) oxydiert wird,

XI.



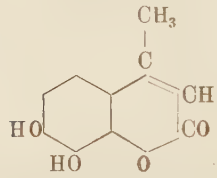
entspricht zwar dem Verhalten des Trichlor-β-naphtols, kann aber aus Gründen, die in der Einleitung erörtert sind, nicht als ein Beweis für die Aehnlichkeit von Naphtol und Oxycumarin gelten. Das erwähnte o-Chinon habe ich wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande isolieren können; doch gibt es bei der Reduktion mit schwefliger Säure in Eisessiglösung einen Körper, den ich als 4-Methyl-5,6-dichlor-7,8-dioxy-cumarin (XII) feststellen konnte, denn er ist identisch mit dem Reduktionsprodukt des

XII.

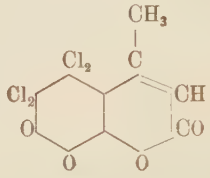


Ketochlorids (XIV), das man erhält, wenn man das Methyldaphnetin[1]) (XIII) mit einem Ueberschuß von Chlor behandelt.

XIII.

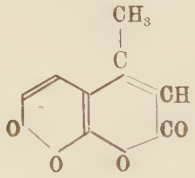


XIV.



Merkwürdigerweise ist das chlorfreie o-Chinon (XV) viel beständiger als das halogenierte (XI) und läßt sich deshalb auch leichter gewinnen. Ich habe es durch Oxydation des Methyldaphnetins[1]) (XIII) in Acetonlösung mit Bleisuperoxyd dargestellt. Doch

XV.



erhält man es nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, da es sich auch immerhin noch leicht zersetzt. Durch konzentrierte Schwefelsäure, durch Kalilauge, durch Wasserstoffsuperoxyd wird es wieder zum Methyldaphnetin reduziert, offenbar unter voll-

1. Journal f. pr. Ch. 26, 68; Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2127 u. 17, 2188.

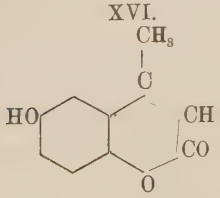
ständiger Verbrennung eines anderen Teiles. Glatt erfolgt diese Reduktion durch schweflige Säure.

Wenn auch das 7-Oxy-4-methylcumarin in seinem chemischen Verhalten, wie sich aus der vorstehenden Schilderung ergibt, mit dem β-Naphtol kaum noch eine Aehnlichkeit aufweist, so braucht das bei der 6-Oxyverbindung nicht notwendigerweise auch der Fall zu sein. Denn diese steht äußerlich dem β-Naphtol näher als das β-Methylumbelliferon, bei dem sich das Hydroxyl in Nachbarschaft zur Laktongruppe befindet.

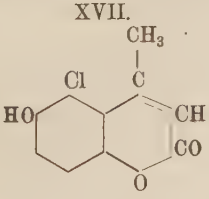
Die Untersuchung hat nun ergeben, daß in Wahrheit kein Unterschied zwischen der 7- und der 6-Oxyverbindung in ihrem chemischen Charakter besteht. Auch das 6-Oxy-4-methylcumarin[1]) (XVI) zeigt ganz wie das β-Methylumbelliferon nur noch in einem Punkte Uebereinstimmung mit dem β-Naphtol, nämlich in der Wahl der Stelle, die bei Substitutionen der erste Substituent einnimmt.

Bei der Chlorierung, der Bromierung und Nitrierung des 4-Methyl-6-oxycumarin tritt nämlich das erste Halogenatom bezw. die erste Nitrogruppe in die der 1-Stellung der Naphtalinderivate entsprechende 5-Stellung. Für die Nitrogruppe habe ich das beweisen können; deshalb darf man es auch für die Halogenatome als sicher annehmen. Es entstehen also das 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin (XVII) bezw. die entsprechende Brom- und Nitroverbindung (XVIII).

XVI.

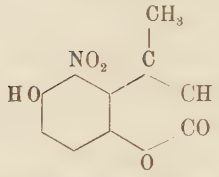


XVII.



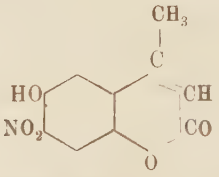
1) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2732.

XVIII.



Der Mononitrokörper ist schon von Borsche[1]) dargestellt worden. Er gibt der Verbindung die Formel XIX, versieht sie aber mit einem Fragezeichen. Ich habe feststellen können, daß der Verbindung die Formel XVIII zukommt.

XIX.

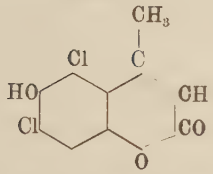


Sie liefert nämlich bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das salzsaure Salz einer Amidooxyverbindung, die durch Einwirkung von Chlor ein o-Chinon $C_{10}H_3O_4Cl_3$ liefert, das ganz verschieden ist von dem später zu beschreibenden Chlorabkömmling des 6,7-chinons, dem 4-Methyl-3,5,8-trichlorcumarin-6,7-o-chinon. Dagegen erweist es sich als identisch mit dem weiter unten erwähnten, noch auf einem anderen Wege erhaltenen 4-Methyl-3,7,8-trichlorcumarin-5,6-o-chinon.

Das 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin (XVII) geht bei der Behandlung mit weiterem Chor ganz so wie das oben besprochene zugehörige 7-Oxyderivat in eine Dichlorverbindung, das 4-Methyl-5,7-dichlor-6-oxycumarin (XX), über. Es bildet sich auch hier kein Ketochlorid, wenigstens nicht in nachweisbarer Menge.

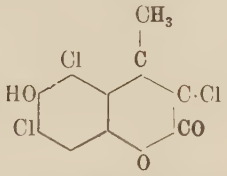
1) Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2733.

XX.



Weitere Einwirkung von Chlor führt zunächst wiederum zu einem Substitutionsprodukt, dem 4-Methyl-trichlor-6-oxycumarin, dem ich aus noch zu erörternden Gründen die Formel XXI zuweise.

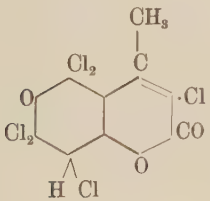
XXI.



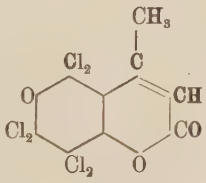
Erst wenn die Chlorierung noch weiter fortgesetzt wird, entsteht ein Hexachlorketochlorid $C_{10}H_4O_3Cl_6$, für das von vornherein drei Formeln in Betracht kommen (XXII a bis c).

XXII.

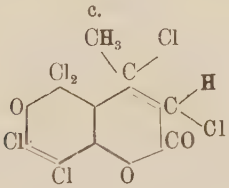
a.



b.

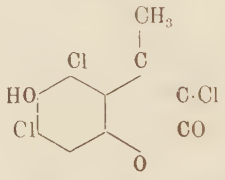


c.



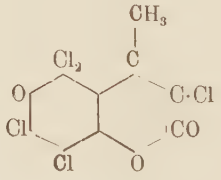
Formel c halte ich für wenig wahrscheinlich. Es ist nicht anzunehmen, daß bei erschöpfender Chlorierung an die dem Ketonsauerstoff des Benzolkernes benachbarte Doppelbindung kein Chlor addiert wird. Formel b scheidet aus; denn bei der Reduktion des Ketochlorids mit Zinnchlorür entsteht neben einer Trichloroxyverbindung auch ein Tetrachloroxykörper, ein Vorgang, der bei Annahme der Formel b unerklärlich wäre. Ich gebe deshalb dem Ketochlorid die Formel a und der bei der Reduktion entstehenden Trichloroxyverbindung die Formel XXIII.

XXIII.



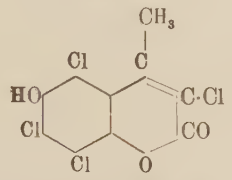
Die Bildung des Tetrachloroxykörpers bei der Reduktion des Ketochlorides ist durch intermediäre Salzsäureabspaltung zu erklären. Es entsteht so aus dem Hexachlorketochlorid ein Pentachlorketochlorid XXIV. Die Bildung dieses Pentachlorketochlorids, das im Gegensatz zu dem weißen Hexachlorketochlorid eine intensiv gelbe Farbe besitzt, läßt sich leicht beweisen, da das weiße Ketochlorid bei der Abspaltung von Salzsäure mittels Natriumacetat vollständig in das gelbe Pentachlorketochlorid übergeht. Diesem muß Formel XXIV zukommen;

XXIV.



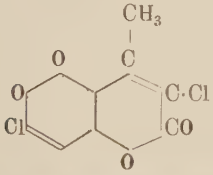
denn es liefert bei der Reduktion ein 4-Methyl-6-oxy-tetrachlorcumarin, das nur gemäß Formel XXV konstituiert sein kann.

XXV.

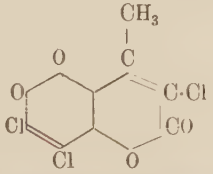


Sowohl das Trichlor- als auch das Tetrachloroxymethylcumarin werden durch Salpetersäure in prächtig kristallisierende o-Chinone umgewandelt (XXVI und XXVII).

XXVI.



XXVII



Doch ist dem durch Oxydation des 4-Methyl-6-oxy-trichlorcumarin entstehenden 4-Methyl-3,7-dichlorcumarin-5,6-o-chinon (XXVI) stets das dreifach gechlorte Chinon (XXVII) beigemengt, da das bei der Oxydation freiwerdende Chlor substituierend wirkt.

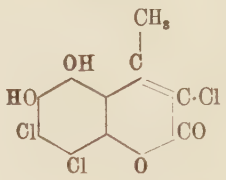
Die Tetrachloroxyverbindung (XXV) dagegen liefert reines 4-Methyl-3,7,8-trichlorcumarin-5,6-o-chinon (XXVII).

Daß die Chinonbildung zu 5,6-Chinonen und nicht zu 6,7-Chinonen geführt hat, habe ich durch Darstellung der Trichlorverbindung des entsprechenden 6,7-Chinons bewiesen. Dies hat ganz andere Eigenschaften.

Bei der Reduktion liefert das Trichlorchinon (XXVII) das 4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-dioxycumarin

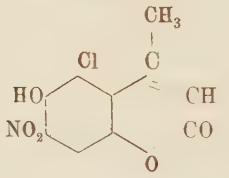
(XXVIII,) das leicht durch Oxydationsmittel in das Chinon zurückgeht.

XXVIII.



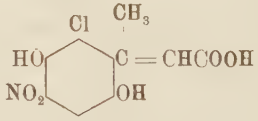
Wird das 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin mit Salpetersäure behandelt, dann verhält es sich im Gegensatz zum α-Chlor-β-naphtol normal; es liefert das 4-Methyl-5-chlor-6-oxy-7-nitrocumarin (XXIX),

XXIX.



das sich durch Alkali äußerst leicht zum Cumarsäurederivat (XXX) aufspalten läßt.

XXX.

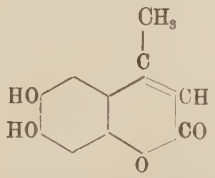


Nach den Ergebnissen der bisher geschilderten Versuche ließ sich erwarten, daß das 4-Methyl-6,7-dioxycumarin[1]) (Methyläskuletin XXXI) sich wie ein echtes Brenzkatechinderivat verhält, daß es sich also, im Gegensatz zu dem ihm äußerlich ähnlichen 2,3-Dioxynaphtalin, unmittelbar zu einem o-Chinon oxy-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 423,

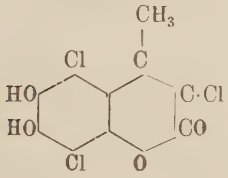
dieren läßt. Das ist nun auch in der Tat der Fall. Zwar habe ich das Methyläskuletin-6,7-o-chinon selbst nicht rein erhalten, wohl aber ein Chlorsubstitutionsprodukt desselben.

XXXI.

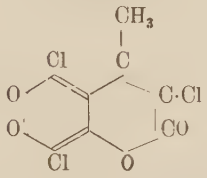


Wird das Methyläskuletin erschöpfend chloriert, dann bildet sich ein Ketochlorid, das sich als Oel abscheidet und das ich nicht näher untersuchte. Bei der Reduktion entsteht daraus eine Trichlorverbindung, der Formel XXXII zukommen muß.

XXXII.



XXXIII.



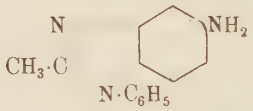
Dieses 4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxycumarin läßt sich mit verdünnter Salpetersäure leicht in das 4-Methyl-3,5,8-trichlorcumarin-6,7-o-chinon (XXXIII) überführen, das bedeutend tiefer gefärbt ist als das 5,6- und das 7,8-Chinon. Durch Reduktion geht es wieder in das Trichlormethyläskuletin (XXXII) zurück.

Wie ich schon eingangs erwähnte, habe ich im Anschluß an die Untersuchungen in der Cumarinreihe noch eine weitere bicyklische Verbindung, das 1-

Phenyl-2-methyl-5-oxybenzimidazol[1]) einem Vergleich mit dem β-Naphtol unterzogen.

Zur Darstellung des Oxybenzimidazolderivates diente die entsprechende Amidoverbindung I[2]), die bereits von Walther und Keßler erwähnt wird.

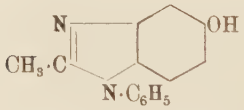
I.



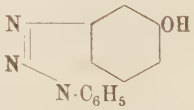
Sie haben die Verbindung nur als Oel in Händen gehabt, also offenbar ganz unrein, denn das reine Amin wird leicht fest und zeigt ein gutes Kristallisationsvermögen. Durch Diazotieren und Verkochen wird es in die Oxyverbindung (II) umgewandelt.

Aeußerlich dem β-Naphtol und vor allem dem 2-Oxy-phenylazimidobenzol[3]) (III) gleichend, zeigt es doch ein ganz anderes Verhalten wie diese.

II.

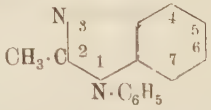


III.



Die bei der Chlorierung zunächst entstehende Monochlorverbindung, der ich die Formel IV erteile, geht mit Salpetersäure in ein normales Nitrosubstitutionsprodukt über, das 1-Phenyl-2-methyl-4-chlor-5-oxy-6-nitrobenzimidazol (V),

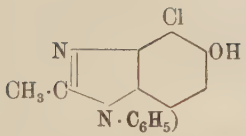
1) Bezifferung nach M. M. Richter:



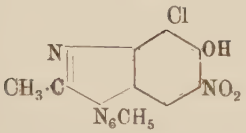
2) v. Walther u. Keßler, J. f. pr. Ch. 49, 41 (1904).

3) Fries u. Empson, Ann. d. Ch. 389, 359 (1912).

IV.



V.

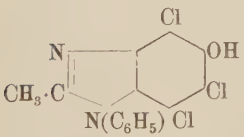


während das entsprechende Chlor-oxy-phenylazimidobenzol hierbei glatt ein Nitroketon liefert.

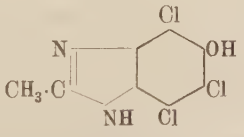
Auch die weitere Einwirkung von Chlor in berechneter Menge (auf 1 Mol. der Chlorverbindung 1 Mol. Chlor) auf das Monohalogenderivat verläuft anders wie in der Reihe des Azimidobenzols und damit auch des Naphtalins. Es bildet sich kein Ketochlorid. Allerdings verläuft auch die Substitution nicht, wie man es erwarten sollte, regelmäßig. Ein Dichlor-phenyl-methylbenzimidazol ließ sich trotz vieler Versuche nicht isolieren. Vielmehr wird die Monochlorverbindung zum großen Teil in Form ihres salzsauren Salzes unverändert wiedergewonnen. Es muß also ein kleiner Teil weitgehend Chlor aufnehmen. Bisher ließ sich aber nicht nachweisen, welche Verbindung dabei entsteht.

Die erschöpfende Chlorierung des 1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-benzimidazols führt normalerweise zu einem Ketochlorid, das bei der Reduktion eine Trichloroxyverbindung liefert, der die Konstitution VI zuerkannt werden muß.

VI.



VII.

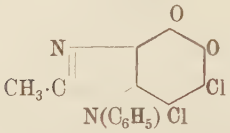


Sie entspricht ganz dem von Dieckmann [1]) bereits vor Jahren beschriebenen 2-Methyl-5-oxy-4,6,7-trichlorbenzimidazol (VII).

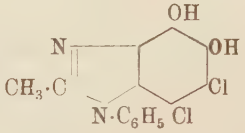
[1]) Dissertation Marburg 1906.

Wie dieses läßt es sich mit Salpetersäure außerordentlich leicht zu einem o-Chinon oxydieren, dem ich in Anlehnung an die Untersuchungen von Dieckmann die Formel VIII erteile.

VIII.



IX.

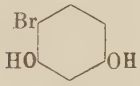


Daß dieser Uebergang der Trichloroxyverbindung in ein Chinon nicht als Kriterium für eine Aehnlichkeit zwischen Benzimidazol und Naphtalin betrachtet werden darf, ist bereits mehrfach hervorgehoben worden. Das Chinon geht durch Reduktion in ein Brenzkatechinderivat über; das entstehende 1-Phenyl-2-methyl-4,5-dioxy-6,7-dichlor-benzimidazol (IX) läßt sich leicht wieder zum o-Chinon oxydieren.

Experimenteller Teil.

I. Untersuchungen in der Reihe des 7-Oxycumarins.

4-Bromresorcin.



Das 4-Bromresorcin diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 6-Brom-β-methylumbelliferons.

Unmittelbar aus Resorcin durch Bromierung mit der berechneten Menge Halogen läßt es sich nicht gewinnen. Es entstehen Gemische von Bromsubstitutionsprodukten. Dagegen läßt es sich durch Einwirkung von Brom auf das Resorcinmonobenzoat unter Vermittlung des entstehenden Brombenzoates leicht darstellen.

214 g Resorcinmonobenzoat[1]) werden auf dem Wasserbade in der gerade erforderlichen Menge Eisessig gelöst und unter Umschütteln mit einer Mischung von 160 g Brom und 80 g Eisessig bromiert. Beim Stehen über Nacht fällt ein Teil des entstandenen Produktes aus. Der Rest wird durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser erhalten. Der Körper ist in den meisten gebräuchlichen Mitteln löslich,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 44 (I), 753, 54.

unlöslich in Wasser. Er läßt sich am besten aus Eisessig oder Benzol umkristallisieren und schmilzt bei 165°. Aus Eisessig erhält man ihn in feinen weißen Nadeln, die fast amorph aussehen, sich aber unter dem Mikroskop als kristallin erweisen.

I. 0,2103 g Substaanz gaben 0,1340 g AgBr.
II. 0,1855 „ „ „ 0,1180 „ „

Berechnet für $C_{13}N_9O_3Br = 292,99$	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 27,27	27,12	27,17

In Alkalien ist das Bromresorcinmonobenzoat leicht löslich. Durch alkoholische Salzsäure wird es zum 4-Bromresorcin verseift. Zu diesem Zwecke wird es in einem Gemisch gleicher Teile 96%igen Alkohols und konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Die Verseifung ist beendet, wenn das Reaktionsgemisch etwa 10 bis 12 Stunden gesiedet hat. Darauf wird mit einem kräftigen Wasserdampfstrom der nebenher gebildete Benzoësäureäthylester sowie der Alkohol verjagt. Die zurückbleibende Flüßigkeit wird nochmals mit Aether ausgeschüttelt und der Aether im kleinen Kolben abdestilliert. Der Rückstand wird der fraktionierten Vacuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf geht ziemlich konstant bei 12 mm Druck und 155° eine fast farblose Flüßigkeit über, die zum Teil erstarrt. Sie ist äußerst hygroskopisch und hält auch bei wiederholter Vacuumdestillation Wasser fest. Eine Brombestimmung lieferte folgende Werte.

I. 0,3356 g Substanz gaben 0,3116 g AgBr.
II. 0,3738 „ „ „ 0,3477 „ „
*) III. 0,1747 „ „ „ 0,1649 „ „
*) IV. 0,1659 „ „ „ 0,1559 „ „

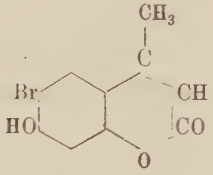
*) III und IV mit der soeben im Vacuum destillierten Substanz ausgeführt.

Berechnet für $C_6H_5O_2Br$=188,96	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
Br=42,30	39,51	39,57	40,17	39,99

Berechnet für $C_5H_6O_2Br.\ ^1/_2\ H_2O$=197,97
Br=40,39

Das Bromresorcin löst sich spielend in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Acetessigester kondensiert es zum 4-Methyl-6-brom-7-oxy-cumarin.

4-Methyl-6-brom-7-oxy-cumarin.



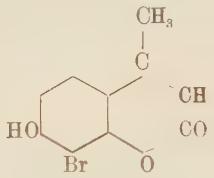
19 g 4-Bromresorcin werden in 13 g Acetessigester gelöst und die Mischung in 150 g reine konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen. Nach dem Stehen über Nacht wird das Gemisch auf Eis gegossen und der nach einigen Stunden ausgeschiedene Körper abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei 284°. In Eisessig ist sie leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Wie die isomere 8-Bromverbindung läßt sie sich nur schwer von Spuren Verunreinigung durch andauerndes Umkristallisieren befreien.

0,1349 g Substanz gaben 0,0968 g AgBr

Berechnet für $C_{10}H_7O_3Br$=254,98	Gefunden:
Br=31,35	30,77

Mit kohlensauren und ätzenden Alkalien liefert der Körper ein in Alkali nicht sehr leicht lösliches gelbes Salz, dessen verdünnte wäßrige Lösung bläulich fluoresziert.

4-Methyl-8-brom-7oxy-cumarin.



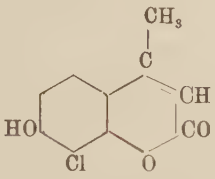
Man gibt zu einer Lösung von 1,76 g 4-Methyl-7-oxy-cumarin (β-Methylumbelliferon) in der gerade erforderlichen Menge warmen Eisessigs 1,6 g Brom, in 3 cm^3 Eisessig gelöst, hinzu. Beim Stehen der Lösung fällt ein Teil der gebildeten Monobromverbindung in weichen, mikrokristallinen Flocken aus. Der Rest kann aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt werden. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, nicht sehr schwer in Eisessig und Xylol, leicht in Alkohol. Er läßt sich am besten aus Alkohol umkristallisieren und schmilzt bei 204°.

0,1835 g Subst. gaben 0,1370 g AgBr

Berechnet für $C_{10}H_7O_3Br$=254,98	Gefunden:
Br=31,35	31,77

In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst sich die Verbindung mit gelber Farbe unter Bildung der Alkalisalze. Wie fast alle Körper dieser Reihe läßt sie sich von Beimengungen höheren oder geringeren Chlorgehalts nur schwer trennen; erst durch sehr häufiges Umkristallisieren wird sie allmählich rein erhalten.

4-Methyl-8-chlor-7-oxy-cumarin.



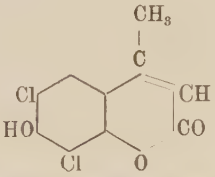
Man löst 20 g 4-Methyl-7-oxy-cumarin (β-Methylumbelliferon) bei etwa 40° bis 50° in der erforderlichen Menge Eisessig und leitet die aus 7,45 g Kaliumpermanganat und konzentrierter Salzsäure entwickelte Menge Chlor ein. Beim längeren Stehen scheidet sich die Monochlorverbindung ab. Sie läßt sich am besten aus Alkohol umkristallisieren und schmilzt bei 195° bis 196°, nicht ohne Zersetzung. In Eisessig ist der Körper weniger leicht löslich als in Alkohol, schwer in Benzol und Benzin.

I. 0,1604 g Subst. gaben 0,1082 g AgCl
II. 0,1881 g „ „ 0,1276 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_7O_3Cl$=210,52	Gefunden:	
	I.	II.
Cl=16,84	16,68	16,77

Mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien bildet das Monochlor-β-methyl-umbelliferon ein leicht lösliches hellgelbes Alkalisalz.

4-Methyl-6,8-dichlor-7-oxy-cumarin.



1 g des 4-Methyl-8-chlor-7-oxy-cumarin wird in Eisessig gelöst und mit der aus 0,3 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelten Chlormenge be-

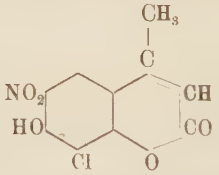
handelt; oder man chloriert direkt 4 g des β-Methylumbelliferons mit 2,9 g Kaliumpermanganat und Salzsäure. Schon beim Einleiten des Chlor fällt meist ein weißer kristallinischer Körper aus, der sich aus Alkohol umkristallisieren läßt und bei 240° schmilzt. In Eisessig ist er schwerer löslich als die Monochlorverbindung, in Benzol und Benzin wie jene unlöslich. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1563 g Substanz gaben 0,1809 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_6O_3Cl_2$=244,97	Gefunden:
Cl_2=28,95	28,91

Die Verbindung bildet mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien ein lösliches gelbes Alkalisalz; aus dieser Lösung läßt sie sich durch Salzsäure unverändert fällen. Die verdünnte wäßrige Lösung des Alkalisalzes fluoresziert äußerst stark blau. Der Dichlorkörper macht aus Jodkali kein Jod frei.

4-Methyl-8-chlor-6-nitro-7-oxy-cumarin.



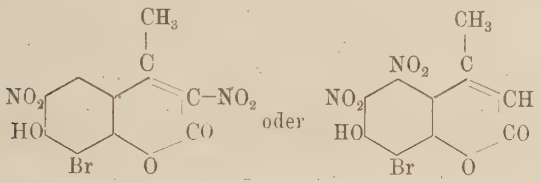
Man löst 3 g der Monochlorverbindung in der gerade erforderlichen Menge heißen Eisessigs und versetzt mit 1 cm³ Salpetersäure 1,4. Beim Abkühlen fällt ein gelber Körper aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig rein ist. Er schmilzt bei 225° und ist sowohl in Eisessig als auch in Alkohol löslich.

0,0669 g Substanz gaben 0,0378 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_6O_5NCl$ = 255,52	Gefunden;
Cl = 13,88	13,97

In Soda oder Natronlauge löst sich die Verbindung mit gelbroter Farbe unter Bildung des Alkalisalzes. Aus dieser Lösung läßt sie sich mit Salzsäure unverändert zurückerhalten.

4-Methyl-8-brom-dinitro-7oxy-cumarin.



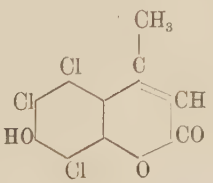
Das 4-Methyl-8-brom-7-oxy-cumarin wird in der gerade erforderlichen Menge Eisessig gelöst und heiß mit Salpetersäure 1,4 versetzt. Es tritt stürmische Reaktion ein; schon nach kurzer Zeit scheiden sich wohl ausgebildete, derbe, gelbe prismatische Kristalle aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden und bei 236° bis 239° schmelzen. Der Körper ist in Eisessig gut löslich, in Alkohol und Benzol weniger leicht.

I. 0,2330 g Subst. gaben 0,1247 g AgBr.
II. 0,1852 „ „ „ 13,75 cm³ Stickstoff bei t = 20° u. p. = 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_7N_2Br = 344,98$	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 23,17	22,78	—
N_2 = 8,12	—	8,41

Die Verbindung bildet mit kohlensauren, leichter mit ätzenden Alkalien ein gelbes Alkalisalz.

4-Methyl-5,6,8-trichlor-7-oxy-cumarin.



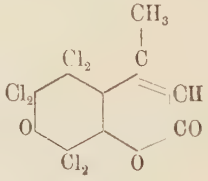
Wird eine Lösung von β-Methylumbelliferon in Eisessig mit einem Ueberschuß von Chlor behandelt, so bildet sich ein noch zu besprechendes Ketochlorid. Ist die Eisessiglösung konzentriert, so scheiden sich, namentlich wenn man nicht sehr schnell chloriert, während des Einleitens weiße glänzende Kristallblättchen aus, auf die das Chlor nicht leicht weiter einwirkt. Diese sind, neben ein wenig der niederen Clorprodukte, hauptsächlich Trichlor-β-methylumbelliferon. Der Körper läßt sich von den Beimengungen geringeren Chlorgehalts nur sehr schwer durch vieles Umkristallisieren trennen. Rein erhält man das 4-Methyl-5,6,8-trichlor-7-oxy-cumarin durch Reduktion des schon erwähnten Ketochlorids in Eisessiglösung mit Zinnchlorür. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 263° und kristallisiert aus Eisessig in weißen, stark flimmernden Blättchen.

0,2142 g Substanz gaben 0,3276 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5O_3Cl_3 = 297,42$	Gefunden:
$Cl_3 = 38,01$	37,81

Die Verbindung macht aus Jodkalium in Eisessiglösung kein Jod frei, ist also kein Ketochlorid. Mit Soda oder Alkali bildet sie ein intensiv gelb gefärbtes Salz, das in kaltem Alkali schwer löslich ist. Beim Erwärmen dagegen löst es sich in Alkali auf; aus dieser Lösung läßt es sich nicht zurückerhalten.

4-Methyl-5,5′,6,6′,8,8′-hexachlor-7-keto-5,6,8-trihydro-cumarin.



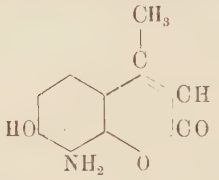
Eine nicht zu konzentrierte Lösung von β-Methylumbelliferon in Eisessig wird mit einem Ueberschuß von Chlor behandelt. Man chloriere anfangs recht schnell, um die Abscheidung der Di- und besonders der Trichlorverbindung zu vermeiden; denn das einmal ausgeschiedene Trichlor-β-methylumbelliferon wird auch bei mehrtägigem Stehen mit Clor im geschlossenen Gefäß nicht leicht weiter angegriffen, während die Lösung bis zur Hexachlorketoverbindung chloriert wird. Man leitet solange Chlor ein, bis die Lösung auch nach mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäß noch deutlich nach Clor riecht. Dann wird von etwa ausgeschiedenem Trichlorkörper abfiltriert und das Filtrat unter einem gut ziehenden Abzuge abgedunstet. Das hinterbleibende Ketochlorid wird aus Eisessig umkristallisiert. Rein schmizt es bei 186°.

I. 0,2162 g Substanz gaben 0,4799 g AgCl.
II. 0,2162 „ „ „ 0,4821 „ „

Berechnet für $C_{10}H_4O_3Cl_6 = 384,79$	Gefunden:	
	I.	II.
$Cl_6 = 55,29$	54,88	55,13

Von verdünntem Alkali wird das Ketochlorid kalt nur sehr langsam angegriffen; beim Erwärmen mit Alkali wird es allmählich gelb und geht bei längerem Erhitzen mit gelblichbrauner Farbe in Lösung, aus der sich mit Säure das Ketochlorid nicht wieder ausfällen läßt. In Eisessig ist es gut löslich und läßt sich auch daraus umkristallisieren. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür geht es über in das 4-Methyl-5,6,8-trichlor-7-oxy-cumarin vom Schmelzpunkt 263°. Das Ketochlorid macht aus Jodkali in Eisessiglösung sofort Jod frei.

4-Methyl-8-amido-7-oxy-cumarin.

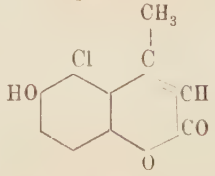


Zu welchem Zwecke die Verbindung dargestellt wurde ergibt sich aus der Einleitung.

1 g halogenwasserstoffsaures Amidoresorcin [1]) wird mit 0,65 g Acetessigester gemischt und mit 5 cm³ konzentrierter H_2SO_4 unter Kühlung versetzt. Nach 20 Stunden wird mit Ammoniak genau neutralisiert und das nach einigem Stehen ausgeschiedene Kondensationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält es so in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 269°. Seine Eigenschaften stimmen mit denen der von v. Pechmann und Obermiller beschriebenen Verbindung überein [2]).

II. Untersuchungen in der Reihe des 6-Oxycumarins.

4-Methyl-5-chlor-6-oxy-cumarin.



Man löse 1,76 g 4-Methyl-6-oxy-cumarin [3]) auf dem Wasserbade in der erforderlichen Menge Eisessig und chloriere mit der aus 0,6328 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelten Clormenge.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 323.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 668.

3) Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2732

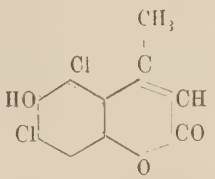
Die direkt ausgeschiedene Monochlorverbindung läßt sich aus Eisessig oder aus Alkohol umkristallisieren. Aus Eisessig kommt sie in großen prismatischen Kristallen heraus, aus Alkohol in einem Gemisch von Nadeln und derben Prismen; bei längerem Stehen gehen die Nadeln in die derben Kristalle über. Der Körper schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 195 bis 201°. Er ist weder in Eisessig noch in Alkohol sehr leicht löslich.

0,1363 g Substanz gaben 0,0942 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7O_3Cl = 210,52$	Gefunden:
Cl = 16,84	17,09

Die Verbindung löst sich in kohlensauren Alkalien zu gelben Salzen; auch mit Aetzalkali liefert sie anfangs das gelbe Alkalisalz, wird aber bei längerem Stehen durch das Alkali zersetzt. Mit Salpetersäure 1,4 liefert sie gelbe Nitrokörper.

4-Methyl-5,7-dichlor-6-oxy-cumarin.



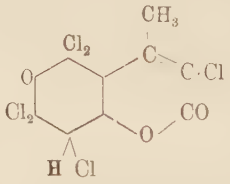
Man löst 1,76 g des 4-Methyl-6-oxy-cumarin bei Wasserbadtemperatur in der gerade erforderlichen Menge Eisessig und chloriert auf dem Wasserbade mit der aus 1,2656 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelten Chlormenge; geeigneter zur Darstellung der Dichlorverbindung ist die Chlorierung von 2,1050 g der Monochlorverbindung mit 0,6328 g $KMnO_4$ und konzentrierter HCl gleichfalls auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil

der Dichlorverbindung direkt in lanzettenförmigen Blättchen aus; der Rest kann aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt werden. Wie in der isomeren Reihe des β-Methylumbelliferons läßt sich auch hier die Verbindung nur durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig reinigen. Sie schmilzt bei 246°.

0,1756 g Substanz gaben 0,2021 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3Cl_2 = 244,96$	Gefunden:
$Cl_2 = 28,94$	28,46

4-Methyl-6-keto-3,5,5′,7,7′,8-hexachlor-5,7,8-trihydro-cumarin.



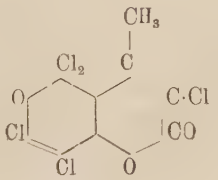
20 g 4-Methyl-6-oxy-cumarin werden fein zerrieben in 50 cm³ Eisessig suspendiert und mit Chlor im Ueberschuß behandelt, bis das gesamte Ausgangsmaterial in Lösung gegangen ist. Während zwei oder drei Tagen leitet man ab und zu nochmals Chlor ein; wird das Halogen nicht mehr absorbiert, so lasse man das Gefäß offen stehen. Nach mehreren Stunden, zuweilen schneller, scheidet sich das Ketochlorid in derben weißen Prismen ab, die unter Gelbfärbung bei 138° bis 140° schmelzen.

0,1942 g Substanz gaben 0,4358 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_4O_3Cl_6 = 384,79$	Gefunden:
$Cl_6 = 55,29$	55,48

Das Ketochlorid wird von Soda, schneller von Alkali gelblich braun gefärbt und geht schließlich in Lösung, ein Vorgang, der durch Alkoholzusatz beschleunigt wird. Es spaltet sehr leicht, so beim Trocknen auf dem Wasserbade, bei längerem Liegen an der Luft, Salzsäure ab; aus diesem Grund wird es schon beim Lösen in Eisessig unter Gelbfärbung teilweise zersetzt. Dabei geht die Hexachlorketoverbindung in ein Ketochlorid mit fünf Atomen Chlor, das 3,5,5′,7,8-pentachlor-6-keto-5-hydro-4-methyl-cumarin über. Auch bei der Reduktion des Hexachlorketochlorids mit Zinnchlorür in Eisessiglösung tritt zum Teil zuerst Salzsäureabspaltung und darauffolgende Reduktion ein, während der Rest des Hexachlorketochlorids direkt reduziert wird, sodaß zwei Körper nebeneinander entstehen; einmal das 4-Methyl-6-oxy-3,5,7-trichlor-cumarin als eigentliches Reduktionsprodukt des Hexachlorketochlorids, andererseits aber auch das 4-Methyl-6-oxy-3,5,7,8-tetrachlor-cumarin. Beide lassen sich trennen durch Umkristallisieren aus Alkohol, aus dem zunächst der schwachgelb gefärbte Tetrachlorkörper herauskommt; beim Eindampfen der Mutterlauge kristallisiert hinterher das weiße Reduktionsprodukt, die Trichlorverbindung aus.

4-Methyl-3,5,5′7,8-pentachlor-6-keto-5-hydro-cumarin.



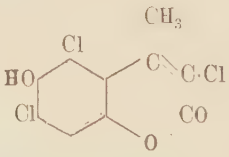
Man löst 7,7 g des vorher beschriebenen Hexachlorketochlorids auf dem Wasserbade möglichst schnell in der nötigen Menge Eisessig und versetzt diese Lösung mit 2,75 g kristallisiertem Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst. Dann wird kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Der ausfallende gelbe Körper wird nach einigen Stunden abgesaugt und vorsichtig aus wenig Eisessig umkristallisiert. So erhält man ihn in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 135° bis 136°.

0,1439 g Substanz gaben 0,2963 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_3O_3Cl_5 = 348{,}32$	Gefunden:
$Cl_5 = 50{,}90$	50,91

Das gelbe Ketochlorid ist kalt gegen Soda recht beständig; von ätzendem Alkali wird es allmählich mit grüner Farbe gelöst; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf. Gegen Licht ist es nicht unempfindlich. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessiglösung liefert es das 4-Methyl-6-oxy-3,5,7,8-tetrachlor-cumarin.

4-Methyl-3,5,7-trichlor-6-oxy-cumarin.



Man suspendiert 20 g des fein zerriebenen 4-Methyl-6-oxy-cumarins in etwa 50 cm³ Eisessig und leitet Chlor ein, bis die gesamte Menge der Oxyverbindung mit gelber Farbe in Lösung gegangen ist. Man sättige dann mit Unterbrechungen solange noch mit Chlor, bis die Lösung auch nach 48stündigem Stehen im geschlossenen Gefäß noch deutlich nach

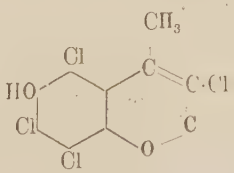
Chlor riecht. Alsdann verjagt man das überschüssige Chlor durch einen raschen Luftstrom und reduziert darauf mit Zinnchlorür im Ueberschuß. Tritt die Reduktion nicht sogleich ein, so kann man sie durch geringes Erwärmen auf dem Wasserbade leicht einleiten. Beim Einleiten kristallisiert das 4-Methyl-3,5,7-trichlor-6-oxy-cumarin in weißen Nadeln aus, die Kristalleisessig enthalten; erst bei sehr langem Trocknen im Xylolofen verlieren sie denselben vollständig. Der Körper ist in Eisessig und Alkohol leicht löslich; er schmilzt bei 197°.

0,1426 g Substanz gaben 0,2185 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_5O_3Cl = 279{,}42$	Gefunden:
$Cl_3 = 38{,}07$	37,89

Die Verbindung löst sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien zu einem gelben Alkalisalz, dessen wässrige Lösung im Gegensatz zu der des isomeren Trichlor-β-methylumbelliferons nicht fluoresziert. In Eisessiglösung liefert die Trichlorverbindung mit Salpetersäure 1,4 ein schön rotes o-Chinon, das allerdings nicht einheitlich ist. Das bei der Oxydation abgespaltene Chlor wirkt nämlich weiter chlorierend, sodaß man neben dem 4-Methyl-3,7-dichlor-cumarin-5,6-o-Chinon auch 4-Methyl-3,7,8-trichlor-cumarin-5,6-o-Chinon erhält.

4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxy-cumarin.



Das gelbe Pentachlorketochlorid wird auf dem Wasserbade in wenig Eisessig gelöst und mit Zinn-

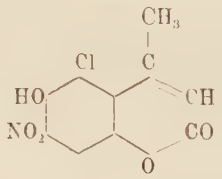
chlorür in geringem Ueberschuß versetzt. Der ausgeschiedene Körper ist nicht sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, und läßt sich, aus Alkohol umkristallisiert, in derben, ganz hellgelben prismatischen Kristallen erhalten. Er schmilzt bei 227° bis 230° nicht ohne Zersetzung.

0,1315 g Substanz gaben 0,2380 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_4O_3Cl_4 = 313,87$	Gefunden:
$Cl_4 = 45,19$	44,75

Mit kohlensauren und ätzenden Alkalien liefert die Verbindung ein tiefgelb gefärbtes Alkalisalz. Als Nebenprodukt entsteht der Tetrachlorkörper bei der Reduktion des 4-Methyl-3,5,5',7,7',8-hexachlor-6-keto-5,7,8-trihydro-cumarins (siehe dieses). Durch Oxydation seiner Eisessiglösung erhält man das 4-Methyl-3,7,8-trichlor-cumarin-5,6-o-chinon.

4-Methyl-5-chlor-6-oxy-7-nitro-cumarin.



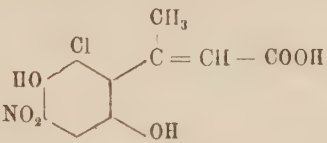
3 g 4-Methyl-5-chlor-6-oxy-cumarin werden in der gerade erforderlichen Menge Eisessig heiß gelöst und noch ziemlich heiß tropfenweise mit 1 cm^3 Salpetersäure 1,4 versetzt; beim Abkühlen scheiden sich gelbe Blättchen aus; der Rest der enstandenen Chlornitroverbindung läßt sich mit Wasser ausfällen. Der Körper wird aus Benzol in langen gelben Nadeln, aus Eisessig in gelben Blättchen erhalten. Er schmilzt bei 187° unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0,1351 g Substanz gaben 0,0754 g AgCl

Berechet für $C_{10}H_6O_5NCl = 255{,}52$	Gefunden:
$Cl = 13{,}88$	13,80

Mit kohlensauren, anfangs auch mit ätzenden Alkalien liefert die Verbindung ein rot gefärbtes Salz. Die ätzend alkalische Lösung aber wird bei längerem Stehen tiefblauviolett unter Aufspaltung des Körpers zum Cumar- (oder Cumarin-)säurederivat.

β-Methyl-6-chlor-5-oxy-4-nitro-2-cumarsäure.



5 g 4-Methyl-5-chlor-6-oxy-7-nitro-cumarin werden fein pulverisiert mit 20 cm³ doppeltnormaler Natronlauge übergossen und zur Beschleunigung der Aufspaltung des Pyronringes mit 2 cm³ 96%igem Alkohol versetzt. Anfangs bildet sich das rote Nitrophenolsalz, dessen Farbe aber in dem Maße, wie das Cumarsäurederivat gebildet wird, einem tiefen Blau Platz macht. Nach einer halben Stunde, während der man oft geschüttelt und am Schluß im Wasserbade auf etwa 60° erwärmt hat, filtriert man ab, um etwa zurückgebliebenes rotes Nitrophenolsalz zurückzuhalten, spült das Filter mit Wasser nach und versetzt das tiefblauviolett gefärbte Filtrat mit Salzsäure, bis die Farbe plötzlich in gelb umschlägt. Die so erhaltene Lösung wird viermal mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten der Aetherauszüge bleibt ein gelbes Oel zurück, das oft von selbst, sicher beim Anreiben mit einigen Tropfen Benzin fest wird. Der so entstehende gelbe Körper ist in Aceton,

Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich; weniger leicht löst er sich in Wasser, schwerer in Benzol, recht schwer in Chloroform, fast garnicht in Benzin. Umkristallisiert wird er aus wenig Wasser oder aus mehr Benzol. Aus Wasser erhält man ihn in derben gelbroten wasserhaltigen Kristallen, die auf dem Wasserbade bis auf ein Molekül ihr Wasser abgeben und dabei rein gelbe Farbe annehmen. Die Analyse des aus Wasser umkristallisierten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,1533 g Substanz gaben 0,0746 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_8O_6NCl \cdot 1H_2O = 291.55$ Gefunden:
$Cl = 12,16$ 12,03

Das letzte Molekül Kristallwasser wird dem Körper beim Umkristallisieren aus Benzol entzogen, aus dem er in gelben Prismen herauskommt. Er schmilzt bei 155° unter Zersetzung.

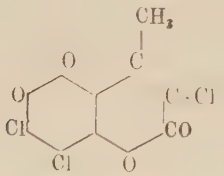
II. 0,1078 g Substanz gaben 0,0550 g AgCl
III. 0,1327 „ „ „ 0,2135 „ CO_2 u. 0,0368 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_8O_6NCl = 273,53$	Gefunden:	
	II.	III.
$Cl = 12,96$	12,62	—
$C_{10} = 43,86$	—	43,88
$H_8 = 2,95$	—	3,10

In Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Mit Alkali gibt sie — zum Unterschied von dem Chlornitrocumarinderivat sofort — eine tiefblaue Färbung. Das dabei entstehende Alkalisalz wird durch viel Wasser vollkommen hydrolytisch gespalten; die tiefblaue Farbe der Lösung schlägt deshalb beim starken Verdünnen in hellgelb um.

III. Dioxycumarine und o-Chinone der Cumarinreihe.

4-Methyl-3,7,8-trichlor-cumarin-5,6-o-chinon.



Man löst 1 g 4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxy-1,2-benzpyron in etwa 40 cm^3 Eisessig und versetzt die noch ziemlich heiße Lösung mit 1,5 cm^3 Salpersäure sp. G. 1,4, in 5 cm^3 Eisessig gelöst. Nach einigen Stunden filtriert man das ausgeschiedene o-Chinon ab, wäscht mit Eisessig, trocknet auf einer Filterlage, dann bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator bei 100°. Es kristallisiert in großen derben prismatischen roten Kristallen, die bei etwa 200° anfangen allmählich zu sintern und sich bei 270° plötzlich unter Aufschäumen zersetzen.

Auf einem anderen Wege erhält man dasselbe o-Chinon, wenn man 1 g des salzsauren 4-Methyl-5-amido-6-oxy-cumarin (oder seines Zinndoppelsalzes) in 10 cm^3 Eisessig löst, 1 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugibt und die Lösung mit einem Ueberschuß an Chlor behandelt. Das o-Chinon fällt direkt aus.

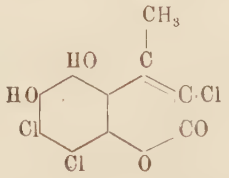
Aus Alkohol und Wasser läßt es sich nicht umkristallisieren; es wird durch beide beim Kochen zerstört. In Eisessig ist es gut löslich und läßt sich auch daraus umkristallisieren; ein zu langes Kochen mit dem Lösungsmittel ist zu vermeiden.

I. 0,1612 g Substanz gaben 0,2405 g CO_2 u. 0,0177 g H_2O
II. 0,1213 „ „ „ 0,1782 „ AgCl

Berechnet für $C_{10}H_3O_4Cl_3 = 293{,}40$	Gefunden:	
	I.	II.
$C_{10} = 40{,}89$	40,69	—
$H_3 = 1{,}03$	1,22	—
$Cl_3 = 36{,}27$	—	36,32

Von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird das Chinon mit gelblich grüner Farbe gelöst. Durch schweflige Säure wird es glatt zum zugehörigen Hydrochinon reduziert.

4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-dioxycumarin.



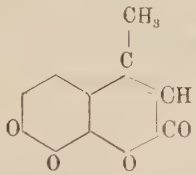
Man erwärmt 1 g des 4-Methyl-3,7,8-trichlor-cumarin-5,6-o-chinon mit 10 cm^3 Eisessig, ohne daß alles in Lösung zu gehen braucht, versetzt mit einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser, bis die roten Kristalle des Chinons beim Erwärmen verschwinden und alles in Lösung gegangen ist. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Hydrochinon in feinen weißen Nadeln aus, die bei 200° zusammensintern und bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und läßt sich am besten aus Eisessig umkristallisieren. Die so entstandenen Nadeln enthalten Kristalleisessig, den sie beim Trocknen bei 130° verlieren.

0,1397 g Substanz gaben 0,2019 g AgCl

Berechnet für $C_{10}H_5O_4Cl_3 = 295{,}42$	Gefunden:
$Cl_3 = 36{,}01$	35,73

Durch HNO_3 1,2 wird das Hydrochinon in Eisessiglösung glatt wieder zum Chinon oxydiert.

4-Methylcumarin-7,8-o-chinon.



5 g 4-Methyl-7,8-dioxycumarin (Methyldaphnetin, Journal für prakt. Chemie 26, 68; D. R. P. 52929; Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2127; 17, 2188) werden fein verrieben mit 35 cm^3 Aceton unter öfterem Umschütteln zum Sieden erhitzt, heiß mit 20 g Bleisuperoxyd versetzt und dann sofort 1 Minute und 20 Sekunden am Rückflußkühler unter Umschütteln weiter im Sieden erhalten. Darauf wird schnell heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das o-Chinon aus; nach dem Abfiltrieren kann eine weitere Menge durch Versetzen der Lösung mit dem halben Volumen Benzin gefällt werden. Das Chinon wird erst auf einer Lage Filterpapier an der Luft, dann auf dem Wasserbade oder bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Es sintert bei 174° unter beginnender Zersetzung zusammen und schmilzt unscharf oberhalb 200°, ist schön rot gefärbt und kristallisiert in Prismen. In Benzin, Chloroform und Aether ist der Körper schwer löslich, wenig besser in Benzol; durch kochenden Alkohol oder heißes Wasser wird er zerstört. Löslich ist das Chinon in Eisessig und Aceton, doch wird es sehr leicht beim Kochen dieser Lösungen zersetzt. Bei vorsichtiger Behandlung läßt es sich aus Eisessig umkristallisieren. Zu diesem Zwecke koche man es ganz kurz mit Eisessig auf, filtriere vom Ungelösten ab und kühle das Filtrat unter der Wasserleitung. Wenn die Kristallisation nicht spontan beginnt, impfe man an oder reibe ein wenig mit dem Glasstab.

Nach kurzer Zeit sauge man ab, wasche einmal mit etwas Eisessig nach und trockne im Vacuumexsikkator über Kalk oder Kali. Die so erhaltenen Kristalle enthalten ein Molekül Eisessig.

0,1901 g Substanz gaben 0,4028 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4 \cdot C_2H_4O_2 = 250,08$	Gefunden:
$C_{12} = 57,58$	57,79
$H_{10} = 4,03$	3,92

Die direkt aus Aceton erhaltene Verbindung ist natürlich eisessigfrei.

0,1354 g Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.

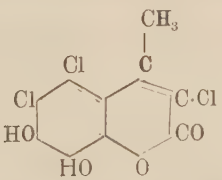
Berechnet für $C_{10}H_6O_4 = 190,05$	Gefunden:
$C_{10} = 63,14$	62,93
$H_6 = 3,18$	3,46

Das o-Chinon färbt sich mit kohlensauren Alkalien intensiv grün, ohne in Lösung zu gehen; von ätzendem Alkali wird es anfangs bläulichgrün, dann gelbbraun gefärbt und geht schließlich in Lösung. Diese Lösung wird mit Salzsäure hellgelb und liefert dann einen Aetherauszug, der beim Abdunsten ein gelb gefärbtes Produkt hinterläßt, das mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung gibt und sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien löst. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Tierkohle erhält man einen bei 232 bis 235° schmelzenden Körper; das Methyldaphnetin schmilzt bei 234 bis 235°. Der Mischschmelzpunkt beider lag bei 233 bis 235°, sodaß die Körper als identisch zu betrachten sind. Das o-Chinon geht also beim Lösen in ätzendem Alkali in sein Hydrochinon über, während ein anderer Teil des Moleküls unter Oxydation zerstört wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chinon glatt mit brauner Farbe. Durch Wasser kann aus

dieser Lösung nach einiger Zeit ein gelbbraunes Produkt gefällt werden, das sich aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkristallisieren läßt. Bei Anwendung von Tierkohle erhält man schließlich farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Methyldaphnetins zeigen. Das o-Chinon geht also sehr leicht (mit Alkali, mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd) in das zugehörige Hydrochinon über, während ein anderer Teil des Chinonmoleküls offenbar vollständig verbrannt wird.

Wird das o-Chinon in Eisessig verteilt und mit schwefligsäurehaltigem Wasser verrieben, so wird es glatt zu seinem Hydrochinon, dem Methyldaphnetin, reduziert; durch Bestimmung des Schmelzpunktes sowohl als auch durch Wiederüberführung ins o-Chinon mit PbO_2 in Acetonlösung ließ sich das Reduktionsprodukt mit demselben identifizieren.

4-Methyl-3,5,6-trichlor-7,8-dioxy-cumarin.



10 g des Methyldaphnetins werden in 40 cm^3 Eisessig suspendiert und mit Chlor behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist und die Lösung auch nach mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäß noch deutlich nach Chlor riecht. Alsdann wird das überschüssige Chlor durch einen raschen Luftstrom verjagt und die Lösung durch Zinnchlorür auf dem Wasserbade reduziert. (Man isoliert das Ketochlorid besser nicht vorher, da es beim Abdunsten der Lösung als ein zähes Oel zurückbleibt und auch nach mehr-

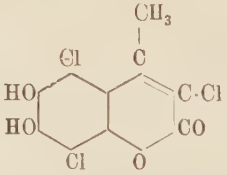
wöchentlichem Stehen im Exsikkator nur geringe Andeutungen von Kristallisation zeigt, sodaß es schlecht zu reinigen ist.) Kann in der Reduktionslösung überschüssiges Stannosalz durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, so koche man die Lösung und prüfe von neuem. Das Ketochlorid ist erst vollständig reduziert, wenn die Probe auch dann noch positiv ausfällt; der sich beim Abkühlen ausscheidende Körper muß rein weiß, nicht mehr gelb oder rötlich gefärbt sein.

Die Verbindung läßt sich aus Alkohol, besser aus Eisessig umkristallisieren und schmilzt unter starker Zersetzung bei 245 bis 249°. Mit kohlensauren und ätzenden Alkalien bildet sie ein rotes Alkalisalz. Sie hält ein Molekül Wasser fest.

I. 0,1313 g Substanz gaben 0,1795 g AgCl.
II. 0,0854 „ „ „ 0,1174 „ „

Berechnet für $C_{10}H_5O_4Cl_3 \cdot 1H_2O = 313{,}44$	Gefunden:	
	I.	II.
$Cl_3 = 33{,}94$	33,80	33,99

4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxy-cumarin.



Man suspendiert 15 g 4-Methyl-6,7-dioxy-cumarin (Methyläsculetin, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 423) in 40 cm³ Eisessig und chloriert, bis alles in Lösung gegangen ist und Chlorgeruch nach öfterem Umschütteln und mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäß noch deutlich wahrzunehmen ist. Ueberschüssiges Chlor wird darauf durch einen Luftstrom verjagt. Das in der Lösung enthaltene Ketochlorid wurde nicht isoliert,

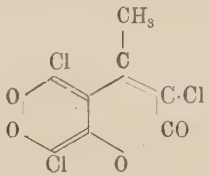
sondern die Lösung direkt mit Zinnchlorür reduziert. Beim Stehen scheidet sich das 4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxy-cumarin ab. Es wird abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Der Körper ist schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in Eisessig, weniger leicht in Alkohol. Bei 215° beginnt er zu sintern und schmilzt bei 226° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Aus Eisessig kommt er in Nadeln heraus, die Kristalleisessig enthalten und daher an der Luft und beim Trocknen verwittern.

0,1295 g Substanz gaben 0,1884 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_5O_4Cl_3 = 295{,}42$	Gefunden:
$Cl_3 = 36{,}01$	35,97

Die Verbindung löst sich in Na_2CO_3 oder NaOH zu einem gelblich roten Alkalisalz. Durch Salpetersäure läßt sie sich zum o-Chinon oxydieren.

4-Methyl-3,5,8-trichlor-cumarin-6,7-o-chinon.



4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxy-cumarin wird in ganz kleinen Portionen durch Anreiben mit etwas Eisessig zu einem dicken Brei verrührt; dieser wird mit wenigen Tropfen HNO_3 1,2, am besten mit einem Spatel, innig verrieben. Das entstehende dunkelrote Produkt wird auf einen Tonteller gestrichen. Hat man so in vielleicht 10 Ansätzen 1 g Rohmaterial dargestellt, so wird dieses zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure auf einem Uhrglase mit 3 cm^3 Wasser gut verrieben, der größte Teil des

Wassers vorsichtig abgegossen und der Körper von neuem auf Ton gebracht. Nach einigen Stunden wird er auf einem Uhrglase im Vacuumexsikkator über Kali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er löst sich in Aceton, Benzol und Eisessig leicht mit intensiv roter Farbe; aus diesen Lösungen läßt er sich durch Wasser nicht fällen, sondern wird zerstört. Jedoch läßt er sich aus Benzol mit einiger Vorsicht umkristallisieren. Die so erhaltenen wohl ausgebildeten prismatischen Kristalle enthalten Kristallbenzol und haben starken schwarzen Oberflächenglanz. Auf dem Wasserbade entweicht das Kristallbenzol, und die Kristalle nehmen dunkelbraunrote Farbe an.

Das o-Chinon enthält $^1/_2$ Molekül Wasser, das es selbst beim Umkristallisieren aus Benzol nicht verliert.

I. 0,1403 g Substanz gaben 0,1976 g AgCl.
II. 0,0942 „ „ „ 0,1340 „ „

Berechnet für $C_{10}H_3Cl_3O_4 \cdot {}^1/_2H_2O = 302{,}41$	Gefunden:	
	I.	II.
$Cl_3 = 35{,}18$	34,82	35,17

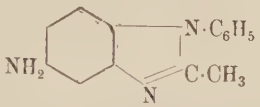
Das Chinon löst sich in Alkali mit gräulichgelber Farbe; aus dieser Lösung ist es durch Ausfällen mit Säuren nicht zurückzuerhalten. Es schmilzt bei 179° zu einer tiefroten Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung heller wird.

IV. Untersuchungen in der Reihe des Benzimidazols.

Als Vertreter der Benzimidazolreihe untersuchte ich das 1-Phenyl-2-methyl-5-oxybenzimidazol. Da ich es aus der 5-Amidoverbindung durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung gewinnen wollte, mußte

ich zunächt einen Weg finden, um diesen Körper rein darzustellen. Von Walther und Keßler erhielten ihn aus dem 1-Phenyl-2-methyl-5-nitrobenzimidazol [1]) durch Reduktion mit Schwefelammonlösung im geschlossenen Rohr[2]). Jedoch gelang es ihnen nicht, die freie Base rein darzustellen. Im Gegensatz zu ihren Angaben führte ich die Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus und erhielt so das 1-Phenyl-2-methyl-5-amidobenzimid-azol völlig rein.

1-Phenyl-2-methyl-5-amido-benzimidazol.



25,3 g Nitrophenylmethylbenzimidazol werden im geräumigen Kolben mit 10 g Zinn und etwa 70 cm^3 konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Zinn in Lösung gegangen ist. Von geringen Rückständen wird heiß durch Glaswolle abfiltriert, mit Salzsäure nachgewaschen und die Flüssigkeit mit dem halben Volumen konzentrieter Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Zinndoppelsalz der salzsauren Amidoverbindung aus, oft erst nach dem Animpfen. Es wird abgesaugt, mit Salzsäure etwas ausgewaschen, in nicht zu viel Wasser gelöst und allmählich unter Umrühren in einen Ueberschuß an 33 %iger Natronlauge eingetragen. Das Zinn bleibt als Stannat in Lösung, während das Amidophenylmethylbenzimidazol bei einiger Reinheit des Materials direkt fest, sonst als Oel sich abscheidet. Das Oel kann durch Verreiben

1) von Walther und Keßler, J. f. pr. Ch. 69, 41 (1904).
2) Dieselben, J. f. pr. Ch, 74, 196 (1906).

mit etwas festem Material leicht zum Erstarren gebracht werden. Die feste Amidoverbindung wird abfiltriert, auf dem Wasserbade gut getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Sie scheidet sich dann in ziemlich großen derben weißen Tafeln ab, die sich an der Luft leicht etwas gelb färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°. In Alkohol ist der Körper schon kalt spielend löslich; auch in heißem Wasser ist er nicht unlöslich, leicht löslich in siedendem Benzol.

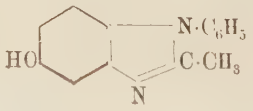
I. 0,1683 g Substanz gaben 0,4635 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.
II. 0,1854 „ „ „ 0,5110 „ „ „ 0,0981 „ „

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3 = 223,13$	Gefunden:	
	I.	II.
$C_{14} = 75,29$	75,11	75,17
$H_{13} = 5,87$	6,26	5,92

Die Amidoverbindung löst sich in Säuren leicht zu Salzen auf. Von Alkalien wird sie nicht angegriffen. Durch Natriumnitrit wird sie in schwefelsaurer Lösung glatt diazotiert. Beim vorsichtigen Erhitzen der Diazosulfatlösung entsteht das 1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-benzimidazol.

Die Acetylverbindung erhält man beim Kochen des Amidokörpers mit Essigsäureanhydrid. Aus der Lösung läßt sie sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Soda ausfällen. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich, läßt sich aber daraus umkristallisieren. So erhält man sie in derben fast weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 233°. Von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird die Verbindung in der Kälte nicht angegriffen.

1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-benzimidazol.



11,15 g der Amidoverbindung werden in 25 cm^3 Wasser und 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrat in 50 cm^3 Wasser unter guter Eiskühlung diazotiert. Der Rest der Natriumnitritlösung wirt mit 20 cm^3 Wasser nachgespült. Darauf wird die Diazolösung unter Zugabe von kleinen Tonscherben und nicht zu wenig Tonpulver ganz langsam auf dem Drahtnetz über ganz kleiner Flamme erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört und eine Probe der Lösung sich in Natronlauge fast vollständig auflöst. Scheiden sich dabei in größeren Mengen rotbraune Flocken aus, so ist die Reaktion, die etwa 12 bis 13 Stunden dauert, noch nicht vollendet. Erst wenn dasnicht mehr der Fall ist, läßt man die braun gefärbte Lösung kalt werden und gießt sie allmählich in überschüssige 15%ige Natronlauge, die sich nicht zu stark erwärmen darf. Vom ungelöst bleibenden wird abfiltriert und das Filtrat mit Essigsäure genau neutralisiert. Nach mehrstündigem Stehen wird der ausgeschiedene weiße Körper abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt etwa 75% der Theorie. Das 1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-benzimidazol löst sich schwer in Benzol, leichter in Aceton oder Xylol, sehr gut in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 243°.

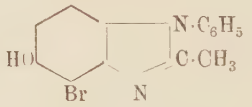
0,1911 g Substanz gaben 0,5346 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O = 224,12$	Gefunden:
$C_{14} = 74,96$	75,11
$H_{12} = 5,40$	5,65

In Alkalien, auch in Säuren löst sich das Oxyphenylmethylbenzimidazol leicht auf und scheidet sich beim Neutralisieren des Lösungsmittels unverändert wieder aus.

Die Acetylverbindung entsteht beim Kochen des Oxykörpers mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4. Sie läßt sich aus der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser durch Soda ausfällen. Sie ist in heißem Alkohol sehr leicht löslich, läßt sich aber aus Alkohol umkristallisieren. So erhält man sie in großen derben Kristallschuppen vom Schmelzpunkt 141°. Von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird der Körper kalt nicht angegriffen.

1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-4-brombenzimidazol.



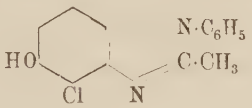
4,5 g der Oxyverbindung werden in 80 cm^3 Wasser gelöst und unter Umschütteln mit einer Lösung von 3,3 g Br in 20 cm^3 Eisessig allmählich versetzt. Nach einstündigem Stehen wird das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen, in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Natriumacetat im Ueberschuß versetzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Bromoxyphenylmethylbenzimidazol scharf abgesaugt mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Es ist in Wasser und Aceton unlöslich, kaum löslich in Methylalkohol, Benzol, Xylol, Chloroform und Essigäther. Nur in Aethylalkohol, noch besser in Eisessig ist es löslich. Es schmilzt bei 266°.

0,1951 g Substanz gaben 0,1198 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Br = 303,03$	Gefunden:
Br = 26,37	26,13

In kohlensauren Alkalien löst es sich in der Kälte kaum, in ätzenden ziemlich schnell zum Alkalisalz.

1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-4-chlor-benzimidazol.



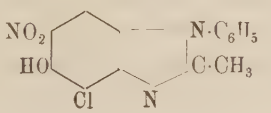
Man löst 9 g der Oxyverbindung in 200 cm^3 Eisessig und leitet die aus 2,6 g $KMnO_4$ und konzentrierter Salzsäure entwickelte Menge Chlor unter fortwährendem Schütteln ein. Nach einstündigem Stehen wird das abgeschiedene salzsaure Salz abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Ist die Flüßigkeit vollkommen kalt geworden, so wird die ausgefallene Monochlorverbindung aus Eisessig umkristallisiert. Sie schmilzt bei 287 bis 288°. In Aethylalkohol, besser in Eisessig, ist sie löslich.

0,2130 g Substanz gaben 0,1176 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Cl$ = 258,57 — Gefunden:
13,71 — 13,65

In ätzendem Alkali ist der Körper glatt unter Bildung eines Salzes löslich, aus der farblosen Lösung wird er durch Säuren unverändert wieder gefällt.

1-Phenyl-2methyl-5-oxy-4chlor-6-nitro-benzimidazol.



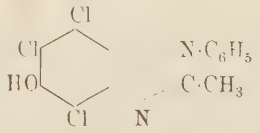
1,22 g der 2-Oxy-3-chlorverbindung werden in 30 cm^3 gelinde erwärmten Eisessigs gelöst und tropfenweise mit 0,33 cm^3 Salpetersäure 1,4 versetzt. Jeder Tropfen muß sofort in Reaktion treten; anderenfalls ist die Lösung nicht genügend warm. Beim Stehen über Nacht an einem kühlen Ort scheiden sich lange gelbe Nadeln der Nitroverbindung aus, die mit Eisessig etwas ausgewaschen werden. Einmal aus wenig Eisessig umkristallisiert, erhält man den Körper in langen gelben prismatischen Säulen vom Schmelzpunkt 221°. Er ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol leichter, gut in Eisessig.

I. 0,0908 g Substanz gaben 0,0417 g AgCl
II. 0,2018 „ „ „ bei 10° u. 748 mm Barrometerstand 24,3 cm^3 Stickstoff

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl = 303,65$	Gefunden:	
	I.	II.
$N_3 = 13,87$	—	14,08
$Cl = 11,67$	11,35	—

Mit kohlensauren und ätzenden Alkalien bildet die Verbindung ein rotes, in Alkali schwer, in Wasser leicht lösliches Salz.

1-Phenyl-2-methyl-5-oxy-4,6,7-trichlorbenzimidazol.



5 g der halogenfreien Oxyverbindung werden in 100 cm^3 Eisessig gelöst und mit Chlor behandelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Riecht die Lösung auch nach mehrtägigem Stehen deutlich nach Chlor, so wird sie reduziert. Das in ihr enthaltene Ketochlorid zu isolieren ist überflüssig; man erhält es zwar in

großen weißen Kristallen, wenn man die Lösung kühl stehen läßt; aber schon bei Zimmertemperatur schmelzen sie und sind deshalb zur Reinigung sehr wenig geeignet. Die Reduktion kann vorgenommen werden durch mehrstündiges Einleiten von SO_2; die Lösung erwärmt sich stark dabei; erst gegen Schluß der Reaktion hält man die Temperatur durch Wärmezufuhr etwa auf 60°. Läßt man dann längere Zeit kalt stehen, so scheidet sich das schwefelsaure Salz der Trichloroxyverbindung aus. Das freie Reduktionsprodukt erhält man, wenn man dieseses Salz in heißem Eisessig löst und mit Wasser versetzt.

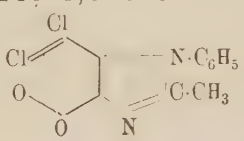
Besser nimmt man die Reduktion der Ketochloridlösung mit Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur vor. Nachdem man einen Ueberschuß an Stannoion mit Schwefelwasserstoff festgestellt hat, versetzt man die heisse Lösung mit kochendem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Dann scheidet sich beim Abkühlen in guter Ausbeute direkt die 2-Oxy-trichlorverbindung aus. Sie wird durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. So erhält man sie in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 283—285°.

0,1607 g Substanz gaben 0,2129 g AgCl

Berechnet für $C_{14}H_9ON_2Cl_3$ = 327,47	Gefunden:
Cl_3 = 32,49	32,75

Gegen Natriumkarbonat ist der Körper in der Kälte recht beständig; von Aetznatron wird er schnell zum farblosen Alkalisalz gelöst. In starken Säuren löst er sich zu Salzen. Durch Salpetersäure wird er in warmer Eisessiglösung glatt zum o-Chinon oxydiert.

1-Phenyl-2-methyl-6,7-dichlor-benzimidazol-4,5-o-chinon.



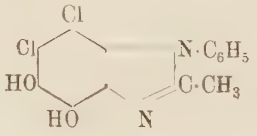
Man löst 1 g der Trichloroxyverbindung in 10 cm^3 Eisessig und versetzt mit $^1/_2$ cm^3 HNO_3 1,4. Die Lösung wird kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser stark verdünnt. Dadurch wird das entstandene salpetersaure Salz des gebildeten o-Chinons vollständig hydrolytisch gespalten und das braunrote Chinon scheidet sich in Flocken ab. Nach einigem Stehen wird es auf Ton gebracht, dann auf dem Wasserbade getrocknet und schließlich aus Benzol umkristallisiert. So erhält man es in feinen rötlichbraunen langgestreckten Prismen, die bei 229° zu einer tiefdunkelroten Füssigkeit schmelzen.

I. 0,0521 g Substanz gaben 0,0482 g AgCl
II. 0,1742 g „ „ 0,3496 g CO_2 und 0,0446 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$ = 307		Gefunden:	
		I.	II.
Cl_2	= 23,10	22,87	—
C_{14}	= 54,72	—	54,73
H_8	= 2,62	—	2,86

Von kohlensauren Alkalien wird der Körper kalt kaum angegriffen; von Aetzalkali wird er schneller verändert. Anfangs wird er entfärbt, dann jedoch in eine schön himmelblaue Substanz verwandelt, die sich allmählich farblos löst. Löst man das o-Chinon in Eisessig und versetzt mit schwefliger Säure, so wird die tiefrote Lösung sofort entfärbt. Es hat sich das Hydrochinon gebildet, das sich durch Wasser, besser durch Natriumacetat ausfällen lässt.

1-Phenyl-2methyl-4,5-dioxy-6,7-dichlorbenzimidazol.



1 g des Chinons wird in 20 cm^3 heißen Eisessigs gelöst und mit wässriger schwefliger Säure versetzt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Natriumacetat versetzt. Das ausfallende Hydrochinon ist in Alkohol nicht sehr schwer löslich und läßt sich daraus umkristallisieren. Man erhält es so in glänzenden weißen Kristallen, die sich oberhalb 160° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen, ohne scharf zu schmelzen.

0,1350 g Substanz ga7en 0,1238 g AgCl

Berechntt für $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ = 309,02 — Gefunden:

Cl_2 = 22,95 — 22,67

Mit ätzenden Alkalien liefert der Körper eine hellblaue Färbung schon in der Kälte, mit kohlensauren ebenfalls, doch etwas langsamer. In Eisessiglösung wird das Hydrochinon durch verdünnte Salpetersäure glatt wieder zum o-Chinon oxydiert.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. K. Fries

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine jederzeit bereite Unterstützung, sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Lindemann, evangelischen Bekenntnisses, Hamburgischer Staatsangehöriger, wurde am 6. Januar 1890 in Hamburg als Sohn des Lehrers Claus Lindemann geboren. Nach $^1/_2$jährigem Besuch der Nirrnheimschen Privatschule trat ich Michaelis 1896 in die Oberrealschule a. d. Uhlenhorst ein. Dort erhielt ich Ostern 1905 die Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen-Dienst; Ostern 1908 verließ ich die Anstalt mit dem Zeugnis der Reife und studierte bis Ostern 1910 in Straßburg, von da ab in Marburg Chemie. Im S.-S. 1910 legte ich hier das chemische Verbandsexamen ab; das Examen rigorosum bestand ich am 4. Juni 1913. Seit dem 15. Juni 1913 bin ich Assistent bei Herrn Professor Dr. K. Fries in Marburg.